

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5774100号
(P5774100)

(45) 発行日 平成27年9月2日 (2015.9.2)

(24) 登録日 平成27年7月10日 (2015.7.10)

(51) Int. Cl.	F 1
C 0 7 C 5/05 (2006.01)	C 0 7 C 5/05
C 0 7 C 11/08 (2006.01)	C 0 7 C 11/08
C 0 7 C 11/10 (2006.01)	C 0 7 C 11/10
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-517146 (P2013-517146)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成23年6月9日 (2011.6.9)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2013-535409 (P2013-535409A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成25年9月12日 (2013.9.12)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/059601		Reilinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02012/004081	(74) 代理人	100114890
(87) 国際公開日	平成24年1月12日 (2012.1.12)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
審査請求日	平成26年3月19日 (2014.3.19)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	102010030990.7		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成22年7月6日 (2010.7.6)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多重不飽和炭化水素をオレフィン含有炭化水素混合物において選択的に水素化するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非分枝状の多価不飽和 C_4 炭化水素及び分枝状の多価不飽和 C_5 炭化水素を双方の前記炭化水素を含む炭化水素混合物において水素及び一酸化炭素の添加下でかつ水素化反応器中の不均一系水素化触媒の使用下で選択的に水素化するための方法において、水素化反応器への供給流の体積と水素化触媒の体積との比が滞留時間 1 時間あたり $10 \sim 25 l / (1 h)$ であり、供給流中の一酸化炭素の含有量が、炭化水素混合物の質量に対して $0.5 \sim 5 ppm$ であり、水素化反応器への供給流の入口温度が $30 \sim 60$ であることを特徴とする方法。

【請求項 2】

不均一系水素化触媒がパラジウム触媒であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

液相法として行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分枝状の及び非分枝状の多重不飽和 $C_4 \sim C_6$ 炭化水素をオレフィン含有炭化水素混合物において、流中に存在するオレフィンの水素化及び異性体化を最小限にしつつ並行して選択的に水素化するための方法を記載する。

【0002】

触媒クラッキング装置又はスチームクラッキング装置からの工業的 $C_4 \sim C_6$ 炭化水素混合物は、通常は、飽和した化合物及び 1 回不飽和化合物の他に、多重不飽和化合物をも含む。この混合物から個々の化合物を単離することができる前に、しばしば、他の化合物を可能な限り完全に除去することが必要である。このことは、物理的方法、例えば蒸留、抽出蒸留又は抽出によって、しかしまた、除去すべき成分の選択的化学反应によっても行うことができる。

【 0 0 0 3 】

スチームクラッキング装置又は触媒クラッキング装置からの C_4 流は、例えば、次の組成を有することができる：

【表 1】

成分	質量割合 / %
1,3-ブタジエン	42
イソブテン	25
1-ブテン	16
cis-2-ブテン	4
trans-2-ブテン	5
n-ブタン	5
イソブタン	2
アセチレン	0.9
C5+	0.1

【 0 0 0 4 】

この混合物の後処理は、一変法において、まず 1, 3 - ブタジエンの濃度を抽出蒸留を用いて又は選択的水素化プロセスにより、高いブタジエン濃度について、約 1 % の値に低下させて行われることができる。同時に、この混合物中に存在するアセチレンは除去されるか又は 1 回不飽和 / 飽和化合物へと変換される。この C_4 混合物は、専門家によればラフィネート 1 と称される。次工程において、イソブテンが除去され、これは例えば、これをメタノールとメチル - t e r t - ブチルエーテル (M T B E) へと反応させ、そして、これを蒸留によって除去することによって行われる。純粋なイソブテンが獲得されることが望ましい場合には、引き続き、メチル - t e r t - ブチルエーテルが再度イソブテン及びメタノールへと分解されてよい。 C_4 混合物 (ラフィネート 2 と呼ばれる) の更なる後処理には、なお残存する多重不飽和化合物を、選択的水素化プロセスを用いて、相応する 1 回不飽和化合物及び飽和化合物へと反応させなくてはならない。そうして、1 - ブテン及びイソブタンを十分な純度で蒸留によって分離でき、そして、残存する 2 - ブテン及び n - ブタンを更に後処理できる。しばしば、2 - ブテンは、二量化によってオクテンへと反応させられ、これは引き続き、ヒドロホルミル化によって P V C 可塑剤アルコールへと反応させられる。飽和した C_4 炭化水素は、例えば、発泡剤として使用されることができる。

【 0 0 0 5 】

1 - ブテン分離前に選択的水素化プロセスにおいて多重不飽和化合物の濃度が 1 0 p p m 未満の値に低下されない場合には、重合において使用される 1 - ブテンのための純度要求が達成されない。さらに、多重不飽和化合物は、2 - ブテンの二量化のための触媒の触媒活性を抑制する。

【 0 0 0 6 】

スチームクラッキング装置又は触媒クラッキング装置からの C_4 流の後処理は、原則的に、K.-D. Wiese, F. Nierlich, DGMK-Tagungsbericht 2004-3, ISBN 3-936418-23-3 に記載されている。

【 0 0 0 7 】

多重不飽和炭化水素の選択的水素化のためのプロセスの際の選択性に関する要求は特に高く、というのも、過水素化 (Ueberhydrierung)、即ち、1 回不飽和化合物の水素化並びに末端位二重結合の内部位二重結合への異性体化は、有用生成物を駄目にするからである。同時に、多重不飽和化合物に関する濃度は、高含有量の多重不飽和化合物を有する流の場合には大抵は < 1 % への、そして、既に低含有量の多重不飽和化合物を有する流のファイン清浄化の場合には < 10 ppm への値に低下されなければならない。

【 0 0 0 8 】

C₄ 流中で高濃度 (~ 30 ~ 50 %) にある 1 , 3 - ブタジエンの選択的水素化のためのプロセス又は触媒は、E P 0 5 2 3 4 8 2、D E 3 1 1 9 8 5 0、E P 0 9 9 2 2 8 4 及び E P 7 8 0 1 5 5 に記載されている。

10

【 0 0 0 9 】

C₄ 流では、非分枝状多重不飽和化合物、例えば 1 , 3 - ブタジエンの他に、4 よりも多い炭素原子を有する分枝状多重不飽和化合物、例えばイソプレンをも含むことが起こりえる。多くの理由から、C₄ 流の後処理の際には分枝状多重不飽和化合物の存在は所望されないか又はこれを妨げる：

a) 分枝状多重不飽和化合物 (例えばイソプレン) が M T B E 合成のためのフィード中に存在する場合には、これらはメタノールと反応して相応するメチルエーテル (例えば、3 - メトキシ - 3 - メチル - ブタ - 1 - エン) になる。引き続き M T B E が再度分解される場合には、生成物中に分枝状多重不飽和化合物が存在することがあり、そして、その純度を脅かす、

20

b) 分枝状多重不飽和化合物が n - ブテンのオリゴマー化のためのフィードへと達する場合には、これらはオリゴマー化触媒を不活性化する。

【 0 0 1 0 】

非分枝状並びに分枝状の多重不飽和化合物の選択的水素化は、C₄ 流の後処理の際にこの問題を回避できる。そして、非分枝状及び分枝状の多重不飽和炭化水素の存在では、非分枝状の多重不飽和 C₄ 炭化水素の選択的水素化のためのプロセス及び分枝状の多重不飽和 C₅ 炭化水素の水素化のための選択的水素化プロセスを、分枝状の多重不飽和 C₄ 又は C₅ 炭化水素の濃度も、非分枝状の多重不飽和 C₄ 又は C₅ 炭化水素の濃度も、< 10 ppm の値に低めるべく、直列につなぐものである。

30

【 0 0 1 1 】

E P 0 0 8 1 0 4 1 は、C₄ 流中で低濃度にある (< 21 %、好ましくは < 1 %) 多重不飽和の又はアセチレン性の化合物の選択的水素化のための方法を記載する。このプロセスは、純粋な液相において実施され、そして、触媒として不活性担体、例えば酸化アルミニウム上のパラジウムが使用される。1 回不飽和化合物の意図しない水素化を抑制するために、一酸化炭素は 0 . 05 ~ 20 ppm の量で添加される。

【 0 0 1 2 】

C₅ 炭化水素混合物における分枝状多重不飽和 C₅ 炭化水素の選択的水素化のためのプロセスは、E P 0 5 5 6 0 2 5 に記載されている。

【 0 0 1 3 】

40

Alves et al., Chem. Eng. J. 2004, 99, 45 には、1 , 3 - ブタジエンを C₄ 流中でイソプレンの存在下で < 10 ppm の濃度値に水素化することができることが記載されているが、しかしイソプレン濃度は同様に低い値には低下されない。

【 0 0 1 4 】

したがって、当業者は、非分枝状多重不飽和 C₄ 炭化水素及び分枝状多重不飽和 C₅ 炭化水素の異なる反応速度及び異なる吸着定数のために (Alves et al., Chem. Eng. J. 2004, 99, 45 を参照のこと)、1 回不飽和炭化水素の顕著な損失が発生するか又は - オレフィンの内部位オレフィンへの顕著な異性体化が起こることなく、これらが共通して 1 つのプロセスにおいて < 10 ppm の濃度へと低下されることができるとを予期しないものである。

50

【 0 0 1 5 】

したがって、課題は、前述の不所望な副反応が発生することなく、 C_4 炭化水素混合物中の少ない濃度の非分枝状多重不飽和 C_4 炭化水素の選択的水素化のためのプロセスであって、同様に供給流中に含まれる分枝状多重不飽和 C_5 炭化水素を水素化するプロセスを、開発することであった。

【 0 0 1 6 】

当業者の予期に反して、本発明の範囲内では、非分枝状多重不飽和 C_4 炭化水素及び分枝状多重不飽和 C_5 炭化水素(C_4 炭化水素流中の成分として発生する)が、一の方法で $< 10 \text{ ppm}$ の濃度値に水素化されることができることが判明した。この場合に、同様に供給流中に含まれる1回不飽和ブテンの不所望の水素化並びに1-ブテンの異性体化は極めて少ない程度でしか行われな

10

【 0 0 1 7 】

したがって、本発明の課題は、非分枝状の多重不飽和 C_4 炭化水素及び分枝状の多重不飽和 C_5 炭化水素を炭化水素混合物において水素及び一酸化炭素の添加下でかつ水素化反応器中の不均一系水素化触媒の使用下で選択的に水素化するための方法において、水素化反応器への供給流の体積と水素化触媒の体積との比が滞留時間1時間あたり最大 30 l / l h である方法である。

【 0 0 1 8 】

非分枝状の多重不飽和 C_4 炭化水素は、本発明の意味合いにおいて、特に1, 3-ブタジエン、ブタ-3-エン-1-イン並びに1, 2-ブタジエンである。

20

【 0 0 1 9 】

分枝状の多重不飽和 C_5 炭化水素は、本発明の意味合いにおいて、特にイソプレン、2-メチル-ブタ-1-エン-3-イン、2-メチル-ブタ-1, 2-ジエン、ペンタ-4-エン-2-イン並びに3-メチル-ブタ-3-エン-1-インである。

【 0 0 2 0 】

本発明の方法及び選択的水素化の成功のために本質的であるのは、滞留時間1時間あたりの水素化反応器への供給流の体積と水素化触媒の体積との比 $[V_{\text{Zulauf (供給)}} / (V_{\text{KAT (触媒)}} * VWZ)]$ 、ここで $VWZ = \text{滞留時間}$ を注目することである。このパラメーターは当業者に $LHSV$ (Liquid hour space velocity) として知られている。前述の体積は、リットルで記載すべきである。

30

【 0 0 2 1 】

「供給流」との概念は本発明の範囲では、水素化反応器へと送り込まれる全ての液状又はガス状の反応成分の全体が理解される。この場合に、特にこれは、とりわけ非分枝状の多重不飽和 C_4 炭化水素及び分枝状の多重不飽和 C_5 炭化水素が含有されている炭化水素混合物であるが、しかし水素及び一酸化炭素でもある。

【 0 0 2 2 】

本発明の範囲では、守るべき $LHSV$ は、最大 30 l / l h 、特に $10 \text{ l / l h} \sim 25 \text{ l / l h}$ である。

【 0 0 2 3 】

$LHSV$ について正確に守るべき限度によってのみ、非分枝状の多重不飽和 C_4 炭化水素及び分枝状の多重不飽和 C_5 炭化水素(C_4 炭化水素流中の成分として発生する)が同様に供給流中に含まれる1回不飽和ブテンの言うほどの水素化並びに1-ブテンの異性体化が起こることなく、一方法において $< 10 \text{ ppm}$ の濃度値へと水素化されることが達成される。非分枝状多重不飽和 C_4 炭化水素及び分枝状多重不飽和 C_5 炭化水素の割合は、本発明の方法によって特に 10 ppm 未満へと低下される。

40

【 0 0 2 4 】

本発明の方法は、液相法として行われ、すなわち、触媒には反応成分が液相において存在し、又は、水素化反応器へと液相において導入される。

【 0 0 2 5 】

水素化すべき炭化水素混合物へと水素を添加することは、したがって、微細分割された

50

形態で、かつ、常に均一な液相が水素化反応器への入口前に存在しているであるような量で行われる。水素対水素化すべき炭化水素の化学量論比（モル比）は2～1の間にある。好ましくはこの比は1.5～1にある。特に好ましくは1.2～1にある。

【0026】

水素化すべき炭化水素混合物には更に一酸化炭素が添加される。供給流中の一酸化炭素の含有量は、炭化水素混合物の質量に対して0.05～20ppmの一酸化炭素である。好ましくは0.5～5ppmの一酸化炭素が添加される。20ppmを越える計量供給は、水素化結果をもはや改善しない。

【0027】

触媒として本発明の方法では不均一系水素化触媒が使用される。特に、水素化触媒とは、パラジウムを基礎とするものであり、その際、本発明の方法は所定のパラジウム触媒にとらわれない。好ましくは、パラジウムは、不活性担体材料への担持された形態で存在する。担体材料とは、例えば酸化アルミニウム、シリカゲル又は活性炭である。好ましくは、酸化アルミニウムは担体材料として使用される。触媒は、担体の質量に対して0.01～3%であるパラジウム濃度を有する。好ましくはこれは、0.1～1%、特にとりわけ好ましくは0.3～0.5%である。触媒は、50～400m²/g、好ましくは100～300m²/g、特に好ましくは200～300m²/gのBET表面積（DIN ISO 9277に応じたガス吸着によって決定）を有する。

10

【0028】

水素化反応器への供給流の入口温度は、通常は、0～100の範囲、好ましくは20～80の範囲、特に好ましくは30～60の範囲にある。この圧力は、通常は、2～50barの範囲、好ましくは6～30barの範囲、特に好ましくは10～25barの範囲にある。

20

【0029】

水素化は、1又は複数の反応工程において実施されることができる。多量の多重不飽和炭化水素が供給流において含まれている場合には、必要な化学量論量の水素はもはや供給流中に溶解性でなく、そして、供給流は循環運転によって希釈されることができる。水素化すべき炭化水素混合物は20%までの多重不飽和炭化水素を含むことができる。

【0030】

更なる詳説がなくとも、当業者が上記発明の詳細な説明を最も広い範囲において利用できることを前提としている。好ましい実施態様及び実施例は、したがって、単に記載のためであり、いかようにも限定する開示としてとらえるべきでない。

30

【0031】

以下では、本発明は実施例に基づき詳説される。

【0032】

本発明の他の実施態様は、同様に入手される。

【0033】

実施例：

水素化を、加熱キャリアーオイル（Marlotherm SH、Sasol Olefins & Surfactants GmbH）が流れる熱ジャケットを備える固定層反応器において実施する。触媒として、ストランド形にある、酸化アルミニウム上の0.5%パラジウムを有するシェル触媒0.54リットルを使用する。触媒の内部比表面積は、約250m²/gであり、そして、孔体積は約0.8cm³/gである。パラジウム層の厚さは約0.05mmである。水素化すべき炭化水素混合物の製造には、ラフィネート1、1,3-ブタジエン及びイソプレンを混合する。出発材料混合物及び生成物混合物をガスクロマトグラフィにより分析する。

40

【0034】

実施例1（本発明による）

【表 2】

成分	1,3- ブタジエン	イソプレン	1-ブテン	イソブテン + 残分	2-ブテン	C5- モノエン	n-ブタン
供給 [質量%]	0.2083	0.2451	28.8933	47.9032	13.4133	0	9.3368
搬出 [質量%]	0.0006	0.0009	28.3557	47.7165	14.0890	0.2310	9.6063

10

反応条件

T [°C]	P [bar]	LHSV/(l*h)	比 n(H ₂)/n(ジエン)	CO 濃度 [ppm]	変換率 1- ブテン
30	20	15	1.1	1.3	1.8 %

【 0 0 3 5 】

実施例 2 (比較例)

【表 3】

成分	1,3- ブタジエン	イソプレン	1-ブテン	イソブテン + 残分	2-ブテン	C5- モノエン	n-ブタン
供給 [質量%]	0.2403	0.2374	29.5211	47.7619	12.9960	0	9.2433
搬出 [質量%]	0.0004	0.0220	29.3735	47.7233	13.1949	0.2171	9.4688

20

反応条件

T [°C]	P [bar]	LHSV/(l*h)	比 n(H ₂)/n(ジエン)	CO 濃度 [ppm]	変換率 1- ブテン
30	20	36	1.1	1.0	0.5 %

30

【 0 0 3 6 】

実施例 3 (本発明による)

【表 4】

成分	1,3- ブタジエン	イソプレン	1-ブテン	イソブテン + 残分	2-ブテン	C5- モノエン	n-ブタン
供給 [質量%]	0.1936	0.2421	29.5211	43.2569	13.1741	0	13.6122
搬出 [質量%]	0.0006	0.0010	29.2902	43.2533	13.5940	0.2408	13.6201

10

反応条件

T [°C]	P [bar]	LHSV/(l*h)	比 n(H ₂)/n(ジエン)	CO 濃度 [ppm]	変換率 1- ブテン
40	20	16	1.1	1.3	0.78 %

【 0 0 3 7 】

実施例 4 (本発明による)

【表 5】

成分	1,3- ブタジエン	イソプレン	1-ブテン	イソブテン + 残分	2-ブテン	C5- モノエン	n-ブタン
供給 [質量%]	0.0956	0.2419	28.5082	43.9973	12.0909	0	15.0648
搬出 [質量%]	0.0006	0.0010	27.9097	43.9966	12.7672	0.2557	15.0692

20

反応条件

T [°C]	P [bar]	LHSV/(l*h)	比 n(H ₂)/n(ジエン)	CO 濃度 [ppm]	変換率 1- ブテン
40	20	16	1.5	1.3	2.1 %

30

【 0 0 3 8 】

この実施例の表は、異なる反応条件下の固定層反応器の供給ガス流及び出発ガス流の組成物をそれぞれ示す。実施例 1 には、約 2 0 0 0 p p m の 1 , 3 - ブタジエン及び約 2 4 0 0 p p m イソプレンの水素化の結果が、本発明の L H S V で示されている。1 , 3 - ブタジエンもイソプレンも、1 0 p p m 未満の質量割合へと水素化でき、この場合に、多くの割合の有用生成物 1 - ブテン及び 2 - ブテンが失われないことを見て取ることができる。1 - ブテンは、1 . 8 % だけ反応している (変換率 = (m_{Ein}(入 口) - m_{Aus}(出 口)) / m_{Ein}(入 口)) 。

40

【 0 0 3 9 】

実施例 2 では、E P 0 0 8 1 0 4 1 と同様の L H S V 3 6 l / (l * h) に調節する。ここでも約 2 0 0 0 p p m の 1 , 3 - ブタジエン及び約 2 4 0 0 p p m のイソプレンが供給流中に存在している。この高い L H S V ではイソプレン質量割合は、しかし、約 2 0 0 p p m の値にだけ低下され、このことは、C₄ カットのファイン精製では許容できない。

【 0 0 4 0 】

実施例 3 では、温度が 4 0 に高められる。ここでも、約 2 0 0 0 p p m の 1 , 3 - ブ

50

タジエン及び約 2 3 0 0 p p m のイソブレンが、1 0 p p m 未満の質量割合へと水素化でき、この場合に、多くの割合の有用生成物が失われない。1 - ブテンは 0 . 7 8 % が反応し、その一方で、2 - ブテンは再度ネガティブな変換を示す。ブタン割合は、完全水素化に関する指標であり、同様に 1 0 0 p p m 未満の値だけ増加する。

【 0 0 4 1 】

実施例 4 では、1 , 3 - ブタジエンの濃度は約 1 0 0 0 p p m へと低下され、同時に、水素対ジエンの比は 1 . 1 から 1 . 5 に高められる。ここでも、約 2 0 0 0 p p m の 1 , 3 - ブタジエン及び約 2 3 0 0 p p m のイソブレンが、1 0 p p m 未満の質量割合へと水素化でき、この場合に、多くの割合の有用生成物が失われない。この高められた水素 / ジエン比によって今や、2 . 1 % の 1 - ブテンが反応され、しかしこのことはなお極めて小さい値である。2 - ブテンの変換は、同時に極めてネガティブであり、このことは、1 - ブテンの 2 - ブテンへの増強した異性体化を終了させる。ブタンへの完全水素化は、しかし、ほとんど起こらない。

フロントページの続き

- (72)発明者 クリスティアン ベーイング
ドイツ連邦共和国 ケルン ドイツ - カルカー シュトラーセ 3 5
- (72)発明者 マークス ヴィンターベアク
ドイツ連邦共和国 ダッテルン ブルックナーシュトラーセ 2 6
- (72)発明者 トビアス ライ布林
ドイツ連邦共和国 ローゼンダール フューナーズフェルト 4 5
- (72)発明者 グンナー シリング
ドイツ連邦共和国 ヘアテン シュテッティナー シュトラーセ 1 2
- (72)発明者 ヴォルフガング ガーストカ
ドイツ連邦共和国 ハイデン ダルプロムス クリュース 7 9
- (72)発明者 ブアカート クライドラ
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ヘアナー シュトラーセ 3 9
- (72)発明者 ディートリヒ マシュマイアー
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ヴィッキングシュトラーセ 5 アー
- (72)発明者 ライナー ブコール
ドイツ連邦共和国 マール ザウアーラントシュトラーセ 3 1

審査官 斉藤 貴子

- (56)参考文献 特開昭 5 8 - 0 8 5 8 2 4 (J P , A)
特公昭 4 6 - 0 3 0 8 0 8 (J P , B 1)
特開平 1 0 - 0 9 5 7 3 9 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 1 5 6 3 1 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 1 8 7 8 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C 5 / 0 5 , 5 / 0 2
C 0 7 C 1 1 / 0 8 , 1 1 / 1 0